

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3206883 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:  
**C11D 3/37**  
D 06 L 1/12  
D 06 M 15/36

②1 Aktenzeichen: P 32 06 883.2  
②2 Anmeldetag: 26. 2. 82  
④3 Offenlegungstag: 15. 9. 83

DE 3206883 A1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Denzinger, Walter, 6720 Speyer, DE; Trieselt,  
Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Perner, Johannes, Dipl.-Chem. Dr., 6730 Neustadt,  
DE; Hartmann, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 6703  
Limburgerhof, DE

⑤4 Verwendung von Copolymerisaten, die basische Gruppen enthalten, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut

Verwendung von Copolymerisaten, die als Monomereinheiten – jeweils bezogen auf die Summe der Monomereinheiten –

a) 50 bis 90 Gew.% mindestens eines Vinylesters von C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-aliphatischen Carbonsäuren,

b) 5 bis 35 Gew.% mindestens eines N-Vinylactams,

c) 1 bis 20 Gew.% mindestens eines basischen Gruppen enthaltenden Monomeren oder dessen Salzes oder Quaternierungsproduktes,

d) 0 bis 20 Gew.% mindestens eines mit den Monomeren a), b) und c) copolymerisierbaren sonstigen von Carboxylgruppen und basischen Gruppen freien Monomeren mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß sich die Prozentzahlen auf 100 ergänzen, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von synthetischen Fasern enthaltendem Textilgut.

(32 06 883)

DE 3206883 A1

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, die als Monomereinheiten - jeweils bezogen auf die Summe der Monomereinheiten -

- 5
- a) 50 bis 90 Gew.% mindestens eines Vinylesters von  $C_1$ - bis  $C_4$ -aliphatischen Carbonsäuren,
- b) 5 bis 35 Gew.% mindestens eines N-Vinyllactams,
- 10 c) 1 bis 20 Gew.% mindestens eines basische Gruppen enthaltenden Monomeren oder dessen Salzes oder Quaternierungsproduktes,
- d) 0 bis 20 Gew.% mindestens eines mit den Monomeren a), b) und c) copolymerisierbaren
- 15 sonstigen von Carboxylgruppen und basischen Gruppen freien Monomeren

mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß sich die Prozentzahlen auf 100 ergänzen, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von synthetische Fasern enthaltendem Textilgut.

20

2. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate aus
- 25 a) Vinylacetat oder Vinylpropionat
- b) N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam
- c) Dimethylaminoethyl(meth)acrylat,
- Diethylaminoethyl(meth)acrylat,
- Dimethylaminomethyl(meth)acrylat,
- 30 Diethylaminomethyl(meth)acrylat,
- Dimethylaminoneopentyl(meth)acrylat und/oder Dimethylaminopropyl(meth)acrylat als Comonomeren aufgebaut sind.

Verwendung von Copolymerisaten, die basische Gruppen enthalten, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter, durch basische Gruppen modifizierter Copolymerisate als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen von Synthefasern enthaltendem Textilgut.
- 10 Die gesetzgeberischen Maßnahmen in vielen Ländern bringen es mit sich, daß der Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln zumindest stark abgesenkt werden muß. Hierbei treten aber Probleme insofern auf, als Phosphate nicht nur als Seque-
- 15 Inkrustierungs- und Vergrauungsinhibitoren wirken. Während man das Problem der Inkrustierung, d.h. der Ablagerungen mineralischer Herkunft auf dem Waschgut schon anderweitig in den Griff bekommen hat, ist dies bei dem Problem der Vergrauung, d.h. des Wiederanschmutzens der Wäsche mit
- 20 Schmutzteilchen und Fetten, vor allem, wenn es sich um Synthefasern enthaltende Gewebe handelt, bisher nur unvollständig gelungen. Bei natürlichen Fasern, wie Baumwolle, hat man bisher zu diesem Zweck Carboxymethylcellulose eingesetzt, welche aber bei z.B. Polyester enthal-
- 25 den Textilien versagt.

Aus der GB-PS 1 534 641 sind bestimmte Celluloseether bekannt, mit denen eine schon recht gute Vergrauungsinhibierung erreicht werden kann.

30

- Aus den DE-OSen 21 65 898 und 21 39 923 sind Vergrauungsinhibitoren auf der Basis von Copolymerisaten des Vinylpyrrolidons mit Vinylacetat bekannt. Alle diese Vorschläge können aber noch nicht voll befriedigen, da die vorgeschlagenen Mittel entweder zu teuer sind (Celluloseether)
- 35

oder aber vor allem bei polyesterhaltigem Textilgut noch nicht genügend wirksam sind.

5 Das Ziel der Erfindung bestand darin, gegenüber Verbindungen gemäß dem Stand der Technik noch wirksamere Produkte zu entwickeln, mit denen auch beim Waschen und Nachbehandeln von synthetische Fasern enthaltendem Textilgut, vor allem von Polyestergeweben, eine befriedigende Inhibierung der Vergrauung erzielt werden kann.

10 Dieses Ziel wurde überraschenderweise mit dem Zusatz von Copolymerisaten erreicht, wie sie gemäß den Patentansprüchen definiert sind. Es hat sich gezeigt, daß z.B. bestimmte, in den obengenannten DE-OSen 21 65 898 und  
15 21 39 923 genannte Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymerisate - sofern sie nur den definitionsgemäßen Anteil an den basischen Gruppen enthaltenden Comonomeren enthalten, hinsichtlich ihres Schmutztragevermögens, d.h. ihrer vergrauungsinhibierenden Wirkung unerwartet stark verbesserte Eigenschaften zeigen.

20 Solche modifizierte Copolymerisate haben bisher - in Form ihrer Salze - z.B. als Filmbildner in Haarsprays Verwendung gefunden. Irgendwelche Anwendungen auf dem Waschmittelsektor sind bis jetzt noch nicht bekannt geworden.

30 Comonomere a) zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate sind Vinylester von  $C_1$ - bis  $C_4$ -aliphatischen Carbonsäuren. Hierzu gehören Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylbutyrat. Bevorzugt setzt man Vinylacetat oder Vinylpropionat ein. Die Comonomeren a) sind zu 50 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.%, in den Copolymerisaten enthalten.

Comonomere b) sind N-Vinyllactame. Hierzu gehören z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylcarbazol. Bevorzugt wird N-Vinylpyrrolidon. Comonomere b) sind zu 5 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.%, an der Copolymerisation beteiligt.

Comonomere c) sind die basische Gruppen enthaltenden Monomeren. Unter diesen Monomeren versteht man solche, die ein basisches Stickstoffatom enthalten, das zur Salzbildung oder zur Bildung eines quaternierten Produkts geeignet ist. Hierzu gehören z.B. Vinylpyridin, Vinylpiperidin, Vinylimidazol, Vinylmethylinimidazol, Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminomethyl(meth)acrylat, Dimethylaminoneopentyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat und/oder Diethylaminoethyl(meth)acrylat sowie ihre Homologen, soweit sie noch wasserlöslich sind. Die Comonomeren c) sind zu 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12 Gew.%, an der Copolymerisation beteiligt.

Comonomere d), die bis zu 20 Gew.% miteinander polymerisiert werden können, sind solche, die mit den Comonomeren a), b) und c) copolymerisierbar sind und keine basischen Gruppen und keine Carboxylgruppen enthalten. Solche Comonomeren sollten zweckmäßigerweise - um die Wasserlöslichkeit der Copolymerisate zu gewährleisten - nicht mehr als 7 C-Atome enthalten. Hierzu gehören z.B. Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie Acrylsäuremethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylester, die entsprechenden Methacrylsäureester, sodann Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether oder Vinylisobutylether.

Die Polymerisation erfolgt nach den üblichen radikalisch ablaufenden Methoden nach dem Schema einer Fällungs-, Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation.

Bevorzugt wird die Methode der Lösungspolymerisation. Als Lösungsmittel setzt man beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Glycol, Butylglycol, Neopentylglycol, sowie Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon ein. Bevorzugt als Lösungsmittel werden die genannten mehrwertigen Alkohole eingesetzt, da diese von den fertigen Copolymerisaten nicht abgetrennt werden müssen - sie können als Waschhilfsstoffe in die Waschmittel mit eingearbeitet werden.

10

Als radikalbildende Initiatoren kommen die üblichen Per- und Azoverbindungen in Betracht. Hierzu gehören z.B. t-Butylperethylhexanoat und vor allem Azo-isobutyronitril.

15

Die Polymerisationstemperatur liegt üblicherweise bei 60 bis 130°C. Nach der Polymerisation können die Polymerisate noch in ihre Salze, z.B. Acetate überführt oder mit Alkylhalogeniden, wie Methylchlorid, Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfonsäuremethylester quaterniert werden. Die erhaltenen Copolymerisate können in gängigen Waschmitteln mit reduziertem Phosphatgehalt (früher lag er bei 40 bis 50 Gew.%) oder in solchen, die keine Phosphate mehr enthalten, Verwendung finden.

25

Solche Waschmittel enthalten z.B. 10 bis 30 Gew.% an Natriumtripolyphosphat, je nach reduziertem Phosphatgehalt 10 bis 20 Gew.% eines Phosphatsubstituten, wie Zeolith, 5 bis 20 Gew.% eines nichtionischen Tensids, wie C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylphenoethoxylat, C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanolethoxylat, Blockcopolymerisate des Ethylen- und Propylenoxids, die alle gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind, 5 bis 20 Gew.% eines anionischen Tensids, wie C<sub>8</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkylbenzolsulfonat, C<sub>12</sub>/C<sub>16</sub>-Alkansulfonat, C<sub>12</sub>/C<sub>16</sub>-Alkylsulfat, C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfosuccinat, sulfatierte

35

5 methoxylierte  $C_{12}/C_{16}$ -Alkanole, gegebenenfalls noch 1 bis 3 Gew.% eines Inkrustierungsinhibitors, wie Polymaleinsäure, Maleinsäure/Acrylsäurecopolymerisate, Polyacrylsäure bzw. die Salze davon, 3 bis 25 Gew.% eines Bleichmittels, wie Na-Perborat zusammen mit Bleichaktivatoren, 10 bis 30 Gew.% Stellmittel, wie  $Na_2SO_4$ , sodann Seife, Alkalien wie Soda, Weichmacher und Parfüm.

10 Die Menge an erfindungsgemäß einzusetzendem Copolymerisat richtet sich nach der Art der eingesetzten Tenside.

15 Sind anionische Tenside in der Überzahl, so benötigt man mehr, sind mehr nichtionische Tenside anwesend, weniger, da letztere einen, wenn auch geringen, Vergrauungsinhibierungseffekt zeigen.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind überwiegend als nichtionisch bis schwach kationisch anzusehen, so daß sie mit anionischen Bestandteilen der Waschmittel gut verträglich sind und leicht in die Formulierungen einzuarbeiten sind.

25 Im allgemeinen fügt man, bezogen auf feste Waschmittelbestandteile, 0,2 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.% an den Copolymerisaten zu.

30 Eine weitere Möglichkeit der Anwendung der Copolymerisate mit der gleichen Zielsetzung zur Verhinderung der Vergrauung von weißem Waschgut aus Synthefaser ergibt sich aus folgendem:

35 Setzt man beispielsweise die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen im letzten Spülbad eines Waschmaschinen-cyclis zu, wobei der Zusatz entweder zusammen mit einem an dieser Stelle üblicherweise angewendeten Wäscheweich-

5 "spüler erfolgen kann (Beispiel 18) oder, falls ein Weich-  
spüler nicht erwünscht ist, allein anstelle des Weich-  
spülers (Beispiel 15), so bewirkt der zusammen mit dem  
Weichspüler oder allein aufziehende erfindungsgemäße Ver-  
10 grauungsinhibitor, daß die Wäsche beim nächsten Wasch-  
cyclus weit weniger anschmutzt als ohne den Vergrauungs-  
inhibitor. Die als Stand der Technik geltenden substitu-  
ierten Celluloseether bewirken allein eingesetzt etwa  
vergleichbare Effekte, jedoch zusammen mit dem Weich-  
15 macher wirken sie entweder nicht oder sogar anschmutzend,  
da sie mit dem kationischen Weichspülmittel nicht verträglich  
sind, wie die weiter unten beschriebenen Beispiele 16  
und 19 zeigen.

15 Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A) Prüfmethoden

1) Nachweis der vergrauungsinhibierenden Wirkung:

20

Polyesterprüfgewebe oder wahlweise Polyester/Baumwoll-  
-Mischgewebe wurden zusammen mit einem Standard-Schmutzge-  
webe einer Reihe von 5 Wäschen unterzogen. Das Schmutzge-  
webe wird nach jeder Wäsche erneuert, wobei das Testgewebe  
25 nach jeder Wäsche stärker anschmutzt. Der Weißgrad des  
Testgewebes nach der fünften Wäsche dient zur Beurteilung  
des Anschmutzungsgrades, die Werte werden durch mehr-  
fache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert.

30

35



Prüfbedingungen:

Wasserhärte: 16°d  
 Flottenmenge: 250 ml  
 5 Flottenverhältnis: 1:12,5  
 Versuchstemperatur: 35 bis 60°C  
 Versuchsdauer: 30 Minuten (mit Aufheizzeit)  
 Waschmittelkonzentration: 5 g/l

10 In den Beispielen wurde der Vergrauungsinhibitor in einer Menge von 1 Gew.%, bezogen auf das Testwaschmittel zuge-  
 setzt. Die Prüfgefäße enthielten jeweils 15 g Testgewebe und 5 g Schmutzgewebe. Als Schmutzgewebe diente einmal das  
 15 sog. WKF-Baumwollschmutzgewebe der Wäschereiforschungsan-  
 stalt Krefeld, das als Schmutz sowohl Wollfett als auch  
 Pigmentschmutz enthielt, und zum anderen ein Schmutzge-  
 webe, das nur den fettfreien Pigmentschmutz der gleichen  
 Zusammensetzung enthielt.

20 Das verwendete Waschmittel hatte folgende Zusammensetzung:

C<sub>12</sub>-Alkylbenzolsulfonat: 10 %  
 Talgfettalkohol x 11 Ethylenoxid: 5 %  
 Seife: 3 %  
 25 Na-tripolyphosphat: 30 %  
 Na-perborat (Tetrahydrat): 20 %  
 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 20 %  
 Rest: Wasser auf 100 %

30 Es handelt sich also um ein mäßig phosphatreduziertes  
 Waschmittel, wie es nach der Phosphathöchstmengenverord-  
 nung zum deutschen Waschmittelgesetz seit Oktober 1981  
 im Handel anzutreffen ist.

25.02.83

3206883

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/35756

- 2) Nachweis der vergrauungsinhibierenden Wirkung bei Verwendung im letzten Spülbad

Die Prüfung erfolgt wie unter 1), jedoch wird zwischen den  
5 Waschzyklen neben den bei Methode 1 durchgeführten zwei  
Zwischenspülvorgängen eine 5 Minuten dauernde Behandlung  
mit dem Vergrauungsinhibitor (0,05 g/l) bzw. mit einem  
Gemisch aus 0,2 g/l Weichspüler und 0,1 g/l Vergrauungs-  
inhibitor durchgeführt. Die Zugabe des Inhibitors zum  
10 Waschmittel entfällt natürlich bei dieser Prüfmethode.

B) Die Ergebnisse sind aus den nun folgenden Tabellen ersichtlich.

15

20

25

30

35

Tabelle 1

Vergrauung nach Methode 1, Weißgrade des Testgewebes nach  
5 Wäschen, gemessen mit Elrepho (Filter 8)

5

Bei- spiel Nr.	Vergrauungsinhibitor Polymeres aus	Schmutz- gewebe Test- gewebe	WFK		Pigment	
			PES	PES/Bw	PES	PES/Bw
10	1	-	54,0	55,0	69,8	51,5
	2	Vinylpyrrolidon (VP)	56,0	57,4	73,1	65,2
	3	VP/Vinylacetat 50:50	56,1	56,2	73,6	65,0
	4	VP/VAc 20:80	57,5	57,0	73,2	64,8
15	5	VP/VAc 10:90	58,1	58,9	73,2	65,1
	6	VP/VAc/VMI 12:84: 4	64,5	60,2	74,6	65,6
	7	VP/VAc/VPy 12:84: 4	64,2	59,6	75,0	66,3
	8	VP/VPr/DEAEA 10:86:4	63,2	60,1	74,8	66,8
20	9	Acetat von VC/VAc/DEAEA 13:83:4	61,6	60,0	73,7	64,9
	10	VP/VAc/DMAMA 16:80:4	60,4	60,1	74,4	65,7
	11	VP/VAc/EA/ DEAEA 13:73:10:4	61,1	60,4	74,1	64,9
25	12	VP/VPr/DEAEA 10:84:6	63,0	61,1	74,3	66,6
	13	Hydroxypropylmethyl- cellulose	77,1	67,5	69,6	59,1

30 Abkürzungen:

VP: Vinylpyrrolidon

DEAEA: Diethylaminoethylacrylat

VAc: Vinylacetat

DMAMA: Dimethylaminomethylacrylat

VMI: Vinylmethylimidazol

VPy: Vinylpyridin

VPr: Vinylpropionat

VC: N-Vinylcaprolactam

35

BASF Aktiengesellschaft

11  
- 10 -

O.Z. 0050/35756

- Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, sind bei fetthaltigem Pigmentschmutz (WFK-Schmutzgewebe) die erfindungsgemäßen Beispiele 6 bis 12 deutlich besser im Verhindern der Vergrauung sowohl von Polyester (PES) wie Polyester/Baumwollmischgewebe (PES/Bw) als Polyvinylpyrrolidon oder dessen Copolymere mit Vinylacetat. Hydroxypropylmethylcellulose wird allerdings bei diesem Schmutz nicht erreicht.
- Bei reinem Pigmentschmutz, also fettfrei, verhalten sich die beiden Beispielgruppen 2 bis 5 und 6 bis 12 nahezu gleichwertig mit nur geringen Vorteilen für die erfindungsgemäßen Beispiele 6 bis 12, während Hydroxypropylmethylcellulose stark abfällt. In der Praxis wird man Pigmentschmutz antreffen, der im Fettgehalt zwischen diesen beiden extremen Schmutzgruppen liegt.

Tabelle 2

- Vergrauung nach Methode 2, Weißgrade des Testgewebes nach 5 Wäschen/Nachbehandlungscyclen, gemessen mit Elrepho (Filter 8)

25	Beispiel-Nr.	Vergrauungsinhibitor im Nachbehandlungsbad	Schmutzgewebe Testgewebe	WFK		Pigment	
				PES	PES/Bw	PES	PES/Bw
	14	-		49	50	73	60
	15	VP/VAc/DMAMA 30:67:3		77	55	78	66
30	16	Hydroxypropylmethylcellulose		79	61	68	59
	17	DMDSAC1		54	52	73	61
	18	Bsp. 15+DMDSAC1		78	65	77	68
35	19	HPMC / DMDSAC1		65	50	68	61

Abkürzungen:

DMDSACl: Dimethyldistearylammoniumchlorid

HPMC : Hydroxypropylmethylcellulose

- 5 Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ergibt ein Beispiel der erfindungsgemäßen Verbindungen bei fettreichem Pigmentschmutz (WFK-Schmutzgewebe) fast so gute vergrauungsinhibierende Wirkung wie HPMC, wenn man sie im Nachbehandlungsbad entsprechend dem letzten Spülgang einer
- 10 Waschmaschine einsetzt, bei reinem Pigmentschmutz ist sie sogar überlegen. Die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Verbindungen wird ganz offenbar, wenn die vergrauungsinhibitoren im letzten Spülbad zusammen mit
- 15 unabhängig von der Schmutzart.

20

25

30

35

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**